

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128378

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C08G 77/14

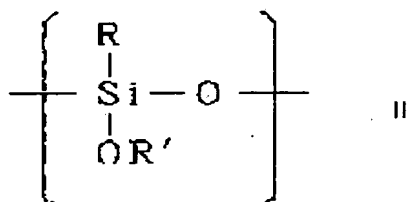
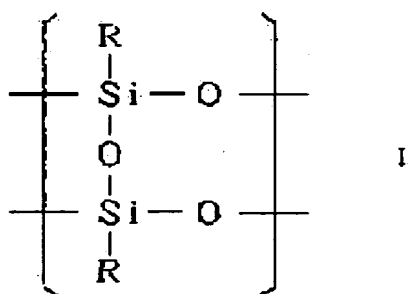
(21)Application number : 03-043382

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO MASAHIRO
YAMAMOTO FUMIHIKO

(54) SILICONE COMPOUND AND ITS PRODUCTION



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound which is normally liquid and has good handling stability by reacting trichlorosilane and an organotrichlorosilane with water in a specified solvent to effect the hydrolytic polycondensation of the silanes and reacting the product with an alcohol.

CONSTITUTION: Trichlorosilane and an organotrichlorosilane are reacted with water in dioxane to effect the hydrolytic polycondensation of the silanes, and the product is reacted with an alcohol to obtain a silicon compound having structures of formulas I and II wherein the molecule has at least one R on the average, and below 50% of Rs are hydrogen atoms, and the rest are 1-6 C alkyl, 1-6 C alkenyl or phenyl; R' is 1-4 C alkyl in the molecular structure and has terminal groups of the formula: R'O-(when bonded to Si) or R'-wherein R' is 1-

4C alkyl, when bonded to O and has a weight-average molecular weight of 1000-100000 and an Si-R/(R'O + R') of 0.8-10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

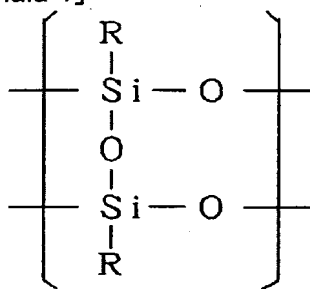
CLAIMS

[Claim(s)]

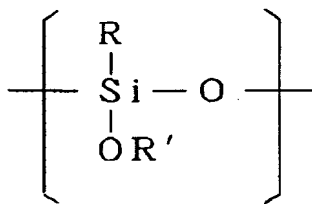
[Claim 1] It has the structure of [I] and [II] expressed with the following-ization 1 in the molecular structure, and they are a general formula, $R'O-$ (when combining with silicon), and R' as an end group. $-$ (when combining with oxygen)

They are the weight average molecular weight 1,000-100,000 which has (the radical as which R' was chosen from the alkyl group of carbon 1-4 among the formula), and the silicon compound whose $Si-R/(R'O+R')$ is 0.8-10.

[Formula 1]



[I]



[II]

(式中、Rはケイ素化合物1分子中平均1個以上及び50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基またはフェニル基、 R' は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基)

[Claim 2] The manufacturing method of the silicon compound which trichlorosilane and the ORGANO trichlorosilane, and water are made to react, carries out hydrolysis condensation polymerization of trichlorosilane and the ORGANO trichlorosilane in a dioxane solvent, and is made to react with alcohol after that.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a new meltable to organic solvent silicon compound, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] If hydrolysis condensation polymerization of the ORGANO trichlorosilane or the organoalkoxysilane is carried out, it is known well that the polymer of a ladder mold meltable to an organic solvent will be obtained (JP,53-88099,A, JP,49-45320,B, etc.). And using this polymer as a coating agent of various ingredients is also known. However, many of these polymers are solid-states, and when it is hard to deal with it during manufacture and uses it, it has the fault of taking time and effort to dissolve in an organic solvent.

[0003] On the other hand, we made it react with water previously using trichlorosilane and the ORGANO trichlorosilane, hydrolysis condensation polymerization was carried out, and the polyhydrogen siloxane compound which is soluble and which has ladder structure in part is found out to the organic solvent (Japanese-Patent-Application-No. No. 012718 [02 to] official report). However, although it is a liquid, since it has reactant high Si-H so much in a compound, it gels by mixing of the foreign matter of moisture and others at the time of handling, and a problem occurs in shelf life, and this compound is *****.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention maintains the description of ORGANO silsesquioxane, it has other vinyl compounds etc. and the hydrosilyl radical which can react in the molecular structure while it is liquefied in ordinary temperature (20-40 degrees C) and offers a silicon compound with the sufficient stability at the time of handling, and leading to other compounds is also to offer a possible silicon compound.

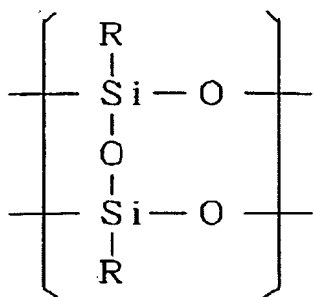
[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention has the structure of [I] and [II] expressed with the following-ization 2 in the molecular structure, and is a general formula, R'O- (when combining with silicon), and R' (when combining with oxygen) as an end group.

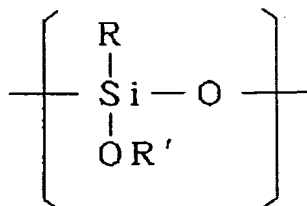
The weight average molecular weight 1,000-100,000 with (the radical as which R' was chosen from the alkyl group of carbon numbers 1-4 among the formula), the silicon compound whose Si-R/(R'O+R') is 0.8-10, and its manufacturing method are offered.

[0006]

[Formula 2]



(1)



(I I)

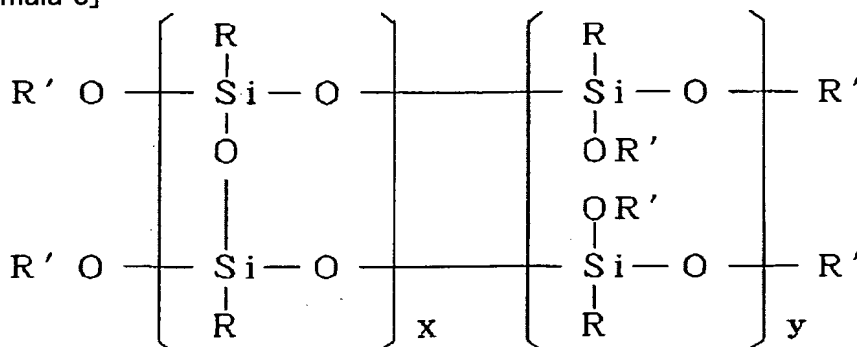
(式中、Rはケイ素化合物1分子中平均1個以上及び50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基またはフェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基)

[0007] The silicon compound of this invention is meltable to organic solvents, such as a hydrocarbon, the ether, a ketone, ester, and aromatic hydrocarbon, and since it is a liquid in ordinary temperature (20–40 degrees C), it has the description that handling is easy. The silicon compound of this invention differs from what has the comparatively perfect ladder structure acquired by hydrolyzing the alkyl trichlorosilane shown in JP,59–5805,A as shown by the structure of the above-izing 2 clearly. Although it has ladder structure in part from having considerably the R1 O-radical (radical as which R' was chosen from the alkyl group of carbon numbers 1–4) introduced from alcohol, it is the description to have many end groups.

[0008] Incidentally, it is shown by the structure of the following-izing 3 when one model type shows the silicon compound of this invention.

[0009]

[Formula 3]



(式中、Rはケイ素化合物1分子中50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、フェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基。

x、yは $S i - R / (R' O + R')$ と分子量によって特定される)

[0010] In the compound of this invention, less than 50% of R is hydrogen. When it comes to 50% or more, reactant high Si-H increases, it gels by mixing of the moisture in handling space-time mind, and other foreign matters, and a problem occurs at preservation stability. Moreover, there is an inclination to become easy to exfoliate if it becomes 50% or more and a paint film will become thick. moreover, the function to react with compounds, such as other vinyl compounds and alcohol, by having hydrogen as a 1 large description of this invention -- it can give -- width -- large expansion is possible.

[0011] In the silicon compound of this invention, if the end R1 O set amount of installation increases [weight average molecular weight] less than by 1,000 and weight average molecular weight exceeds 100,000, viscosity will become high and it will be hard coming to deal with it. Moreover, stability is not good, either. 1,100-50,000 have desirable weight average molecular weight [from / after handling / the silicon compound of this invention]. The various ORGANO trichlorosilanes can be used as ORGANO trichlorosilane (RSiCl_3) used for this invention. As ORGANO trichlorosilane whose R is the alkyl group of carbon numbers 1-6, methyltrichlorosilane, ethyl trichlorosilane, n-propyl trichlorosilane, isopropyl trichlorosilane, n-butyl trichlorosilane, isobutyl trichlorosilane, sec-butyl trichlorosilane, pentyl trichlorosilane, etc. are raised, for example. as the ORGANO trichlorosilane whose R is the alkenyl radical of carbon numbers 1-6 -- vinyl trichlorosilane, allyltrichlorosilane, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$, and $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ etc. -- it is raised. From the ease of industrial acquisition, the ORGANO trichlorosilane whose R is a low-grade alkyl group, a vinyl group, and a phenyl group is desirable.

[0012] Various alcohol can be used as alcohol ($\text{R}'\text{OH}$) used for this invention. The alcohol whose R' , such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, is low-grade alkyl groups from a price, the ease of acquisition, etc. is desirable. The compound of this invention makes trichlorosilane and the ORGANO trichlorosilane, and water react in a dioxane solvent, carries out hydrolysis condensation polymerization, and is manufactured by alcohol and the approach of making it react after that.

[0013] One of the descriptions of the manufacturing method of this invention is to use dioxane as a solvent. When dioxane is used, an object insoluble to solvents, such as a gelation object, has the advantage of not generating, in the inside of the hydrolysis condensation polymerization of trichlorosilane and the ORGANO trichlorosilane, and reaction time with an R call. In the approach of manufacturing the compound of this invention, hydrolysis condensation polymerization temperature of trichlorosilane and the ORGANO trichlorosilane (it indicates as trichlorosilanes below) can be carried out also at the temperature more than the boiling point of dioxane from 0 degree C that what is necessary is just the temperature which the crystal of dioxane etc. does not generate in reaction mixture. In the usual case, since the boiling point of trichlorosilane is 32 degrees C, 10-50 degrees C is desirable between water and the first stage made to react.

[0014] Although there is no concentration of trichlorosilanes, it is desirable, and 5 - 20% of especially a limit is [concentration] more desirable. [25% or less of] The approach to which trichlorosilanes and water are made to react has the desirable former which may add water into the dioxane solution of trichlorosilanes, or may add trichlorosilanes into water and a dioxane solution. Of course, the ORGANO trichlorosilane is added after that, and after adding and carrying out hydrolysis condensation polymerization of the water further, you may make it to make trichlorosilane and water react, and react with alcohol.

[0015] Trichlorosilanes and the water made to react may be diluted and added with the solvent

which does not react with a water independent or trichlorosilanes and dissolves water. When diluting and adding, it is desirable to use the dioxane which is a reaction solvent preferably. The addition of water is determined by the molecular weight of the silicon compound which it is going to manufacture. When the mole ratio of alcohol of water/(trichlorosilanes) is as low as about one or less, it is satisfactory, even if it makes it react, and carries out hydrolysis condensation polymerization adding after mixing of trichlorosilanes and the water and makes them react. After making trichlorosilanes and water react and carrying out hydrolysis condensation polymerization when the mole ratio of water/(trichlorosilanes) is about one or more since it will become insoluble to a solvent while the silicon compound which the insoluble gel object generated to the solvent, or was obtained saves if alcohol is added as it is and it reacts when the mole ratio of water/(trichlorosilanes) is about one or more, trichlorosilanes are added further, and alcohol is added and is made to react after that. The optimal amount of the trichlorosilanes added later is decided by the mole ratio of early water/(trichlorosilanes). If too few, a problem will occur at the stability of a generation silicon compound etc. Although stability is good when many [too], the low-molecular rate in the obtained silicon compound increases. [0016] The amount of the alcohol used is Si- of the hydrolysis condensation polymerization object in reaction mixture, and trichlorosilanes. What is necessary is just sufficient amount to change Cl into Si-OR'. Moreover, alcohol may be diluted and added with a solvent and may be added independently. Although there is no temperature at the time of making alcohol react, its 10-50 degrees C are [especially a limit] desirable.

[0017]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

[0018]

[Example 1] Dioxane 125g, trichlorosilane 0.018mol, and methyltrichlorosilane 0.091mol are taught and stirred in the 300ml four-lot flask furnished with a thermometer, the rotator for stirring, and a cooling pipe. 2.0g of water and the dropping funnel into which dioxane 3.9g was put are attached in the aforementioned four-lot flask, and it is dropped, keeping at 24-27 degrees C. It is dropped continuing stirring for 30 more minutes after dropping, attaching the dropping funnel into which ethanol 0.33mol was put after that, and keeping at 24-30 degrees C. Then, it stirs for further 2 hours. When reaction mixture was taken out and the solvent was completely distilled out under reduced pressure of about 60 degrees C, the liquid of a 9.9g hypoviscosity silicon compound was obtained. This liquid was dissolved in the tetrahydrofuran and molecular weight was measured for this solution by the GPC method (gel par MIESHON chromatography). They were weight average molecular weight (MW) 3,800 and number average molecular weight (MN) 2,170. Moreover, the integral ratio of the hydrogen in this compound was Si-H/Si-Me/OC₂H₅ = 0.23/2.9/5 by ¹H-NMR.

[0019] ¹H-NMR spectrum is shown in Fig. 1. Moreover, there was absorption of 1070cm⁻¹ which belongs to ladder structure, and 1130cm⁻¹ as a result of IR analysis. An IR spectrum is shown in Fig. 3. Seven months after is still a liquid and this compound dissolved it in organic solvents, such as a tetrahydrofuran, well.

[0020]

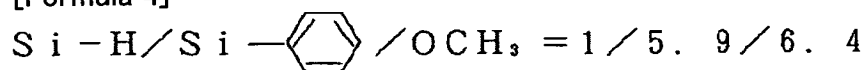
[Example 2] Dioxane 1,500g, trichlorosilane 0.19mol, and methyltrichlorosilane 1.1mol are taught and stirred in the 2l. four-lot flask furnished with a thermometer, the rotator for stirring, and a cooling pipe. The dropping funnel into which 46.5g of dioxane solutions containing 50% of water was put is attached, and it is dropped, keeping at 22-25 degrees C. Stirring is continued for 30 more minutes after dropping, the dropping funnel into which ethanol 178g was put after that is

attached, and it is dropped at 20–25 degrees C. Then, it stirs for further 2 hours. When reaction mixture was taken out and the solvent was completely distilled out under reduced pressure of about 60 degrees C, the 118g hypoviscosity liquid was obtained. When this liquid was dissolved in chloroform and molecular weight was measured by the GPC method, they were weight average molecular weight 1,830 and number average molecular weight 750. Moreover, the integral ratio of the hydrogen in this silicon compound was Si-H/Si-Me/OC₂H₅ = 0.15/3.4/5 by ¹H-NMR.

[0021]

[Example 3] 7.7g of water and a dioxane 30.9g solution are dropped at 20–26 degrees C using the same equipment as an example 1 into a solution (dioxane 750g, trichlorosilane 0.184mol, and phenyl trichlorosilane 0.245mol). After [60 minutes] methanol 41.2g is dropped, and it is made to react for 120 minutes. Then, when the solvent was removed like the example 1, the 50.0g liquid was obtained. This liquid was weight average molecular weight (MW) 17,000 and number average molecular weight 1,400. The integral ratio of the hydrogen in this silicon compound is [0022] from ¹H-NMR.

[Formula 4]



[0023] It came out. Moreover, in IR analysis, abbreviation 1070cm⁻¹ and 1130cm⁻¹ had absorption. An IR spectrum is shown in Fig. 4.

[0024]

[Example 4] 11.6g of water and a dioxane 46.5g solution are dropped at 22–30 degrees C using the same equipment as an example 1 into a solution (dioxane 370g, trichlorosilane 0.108mol, and vinyl-trichlorosilane 0.323mol). After [40 minutes] methyltrichlorosilane 0.109mol is dropped further, and it is made to react for 60 minutes. Then, ethanol 74.6g is dropped and it is made to react for 120 minutes. Subsequently, when the solvent was removed like the example 1, the 49.1g liquid was obtained. this -- a liquid -- weight average molecular weight -- (--- MW ---) -- 4,000 -- number average molecular weight -- (--- MN ---) -- 2,200 -- it was . Moreover, the integral ratio of the hydrogen of this silicon compound was Si-H/Si-CH=CH₂/Si-CH₃/OC₂H₅ = 1/9.2/2.1/14.5 from ¹H-NMR. ¹H-NMR spectrum is shown in Fig. 2.

[0025]

[The example 1 of reference] 2-ethylhexanoic acid tin 16mg is added to 1.6g of silicon compounds obtained in the example 1, and coating liquid is created. The SUS plate was coated with this coating solution. This coating object was hardened nearly completely, when it was left for about 1 hour.

[0026]

[The example 2 of reference] Toluene 0.65g and 73mg of 50% toluene solutions of dilauric acid dibutyltin are added to 1.45g of silicon compounds obtained in the example 3, and coating liquid is created. The SUS plate was coated with this coating liquid. This coating object was hardened nearly completely, when it was left for about 1 hour.

[0027]

[Effect of the Invention] The compound of this invention can be dissolved in independent or an organic solvent, and can be used as coat formation liquid. That is, since this invention compound is a liquid, it is easy handling compared with the conventional ORGANO silsesquioxane polymer. Moreover, since it has many organic radicals combined with silicon, it can be comparatively used also as a thick film.

[0028] Si-H contained in the compound of this invention can make it able to react with a vinyl compound etc., and can also be led to other compounds.

[Brief Description of the Drawings]

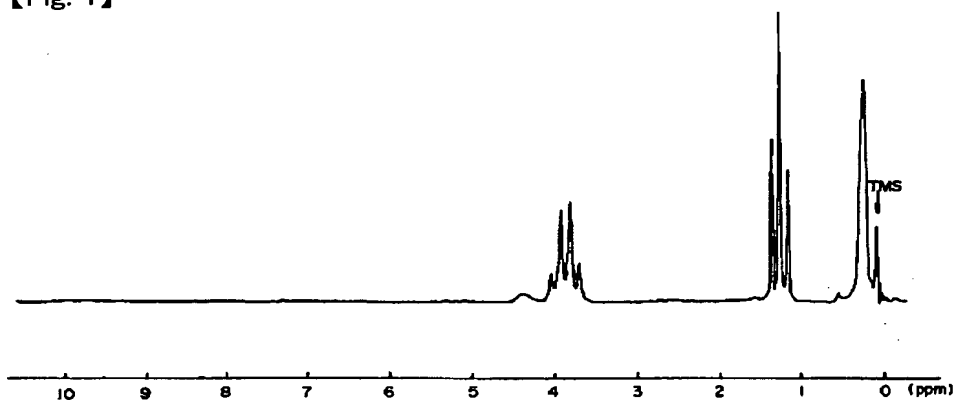
[Fig. 1] It is the NMR spectrum of this invention compound obtained in the example 1.

[Fig. 2] It is the NMR spectrum of this invention compound obtained in the example 4.

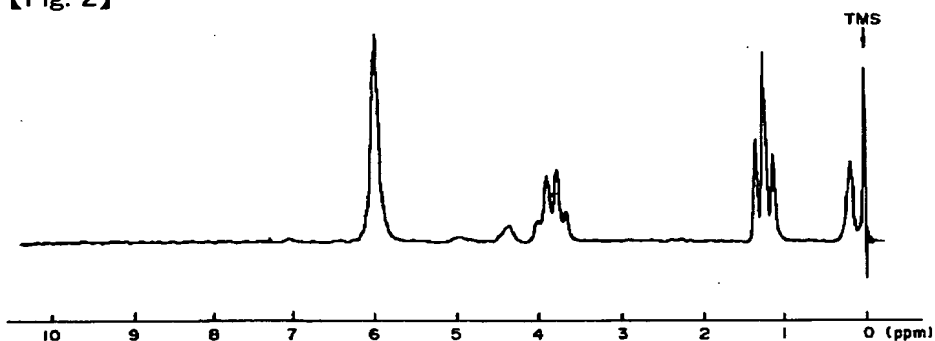
[Fig. 3] It is the IR spectrum of this invention compound obtained in the example 1.

[Fig. 4] It is the IR spectrum of this invention compound obtained in the example 3.

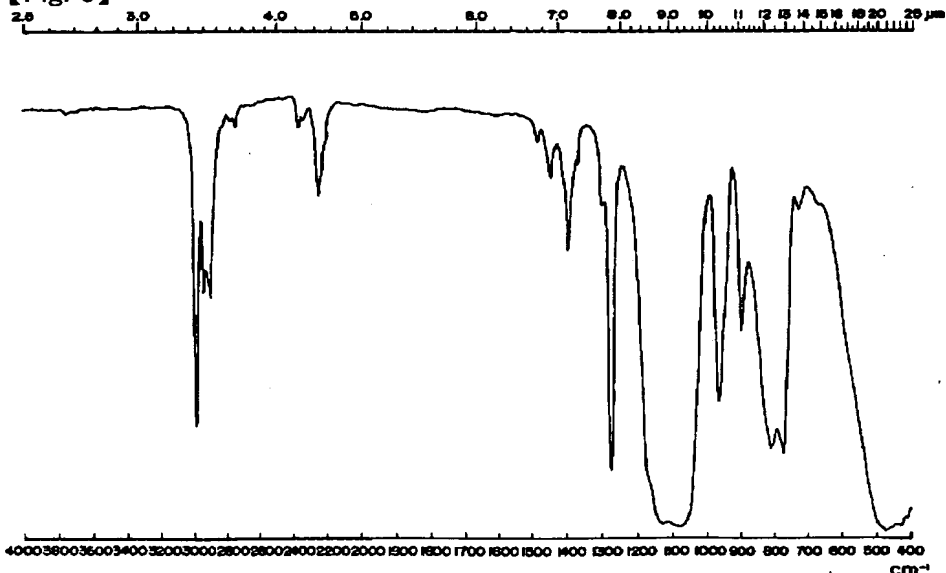
【Fig. 1】



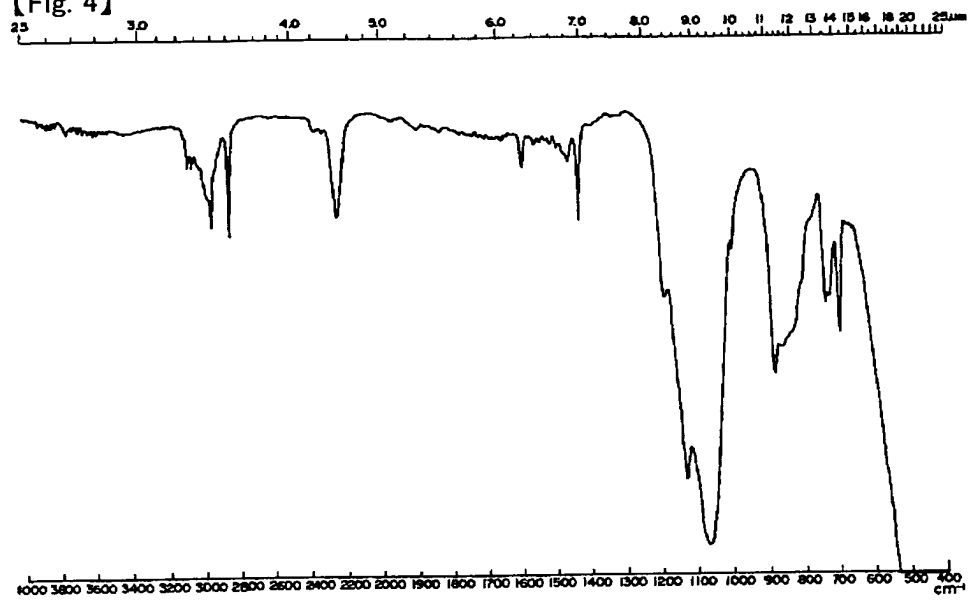
【Fig. 2】



【Fig. 3】



【Fig. 4】



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128378

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 77/14

識別記号

NUG

庁内整理番号

8319-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-43382

(22)出願日 平成3年(1991)3月8日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山本 正広

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山元 文彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ケイ素化合物及びその製造法

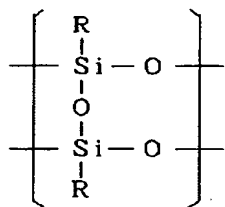
(57)【要約】

【目的】 新規なケイ素化合物及びその製造法を提供する。

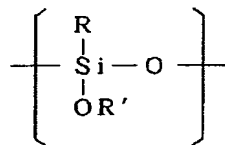
【構成】 分子構造中に下記化1で表される〔I〕と *

*〔II〕の構造を持つ新規なケイ素化合物及びその製造法

【化1】




〔I〕



〔II〕

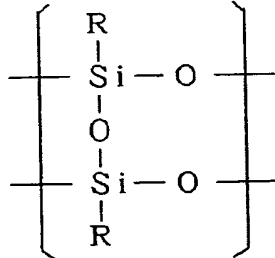
末端基: R' O-及びR' -

R: H, CH₃, -, CH₂=CH-, 

R': 低級アルキル基

【特許請求の範囲】

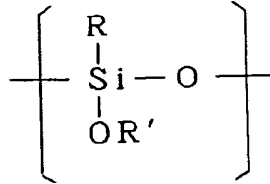
【請求項1】 分子構造中に下記化1で表わされる〔I〕と〔II〕の構造を有し、かつ、末端基として、一般式、 $R' - O -$ （ケイ素に結合する場合）、 $R' -$ （酸素に結合する場合）



〔I〕

*

【化1】



〔II〕

（式中、Rはケイ素化合物1分子中平均1個以上及び50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基またはフェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基）

【請求項2】 ジオキサン溶媒中で、トリクロロシラン及びオルガノトリクロロシランと水を反応させてトリクロロシラン及びオルガノトリクロロシランを加水分解縮重合し、その後アルコールと反応させるケイ素化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機溶媒に可溶である新規なケイ素化合物及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オルガノトリクロロシランやオルガノアルコキシシランを加水分解縮重合すると有機溶媒に可溶なラダー型のポリマーが得られることはよく知られている（特開昭53-88099号公報、特公昭49-45320号公報など）。そしてこのポリマーを種々の材料のコーティング剤として利用することも知られている。しかし、これらのポリマーの多くは固体であり、製造中取扱いにくく、又、使用する場合有機溶媒に溶解するのに手間を要するという欠点がある。

【0003】 一方、我々は先に、トリクロロシランとオルガノトリクロロシランを用いて水と反応させ、加水分解縮重合して有機溶媒に可溶な一部ラダー構造を持つポリハイドロジェンシロキサン化合物を見い出している

（特願平02-012718号公報）。しかしながら、この化合物は液体であるが、化合物中に反応性の高いSi-Hを多量に持つため取扱い時水分、その他の異物の混入によりゲル化し保存性に問題が発生し易い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、オルガノシロセスキオキシサンの特徴を維持し、常温（20～40℃）で液状であり、取扱い時の安定性の良いケイ素化合物を提供すると共に、他のビニル化合物等と反応しうるヒドロシル基を分子構造中に持ち、他の化合物へ導くことも可能であるケイ素化合物を提供することにある。

【0005】

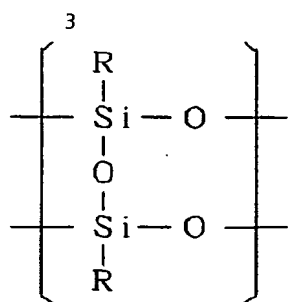
【課題を解決するための手段】 本発明は、分子構造中に下記化2で表わされる〔I〕と〔II〕の構造を有し、かつ、末端基として、一般式、

$R' - O -$ （ケイ素に結合する場合）及び
 $R' -$ （酸素に結合する場合）

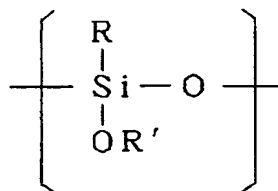
（式中、R'は炭素数1から4のアルキル基より選ばれた基）を持つ重量平均分子量1,000～100,000、 $Si - R / (R' - O + R')$ が0.8～1.0であるケイ素化合物及びその製造法を提供するものである。

【0006】

【化2】



(I)



(II)

(式中、Rはケイ素化合物1分子中平均1個以上及び50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基またはフェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基)

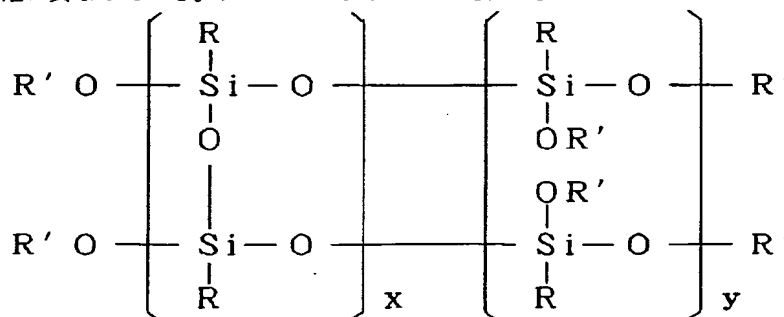
【0007】本発明のケイ素化合物は、炭化水素、エーテル、ケトン、エステル、芳香族炭化水素等の有機溶媒に可溶であり、常温(20～40℃)で液体であるため取扱いが容易であるという特徴を有する。本発明のケイ素化合物は、上記化2の構造で示されるように特開昭59-5805号公報に示されるアルキルトリクロロシランなどを加水分解して得られる比較的完全なラダー構造を有するものとは明確に異なっている。アルコールより*

*導入されたR' O-基(R'は炭素数1から4のアルキル基より選ばれた基)をかなり持つことから一部ラダー構造を有するが、多数の末端基を持つことが特徴である。

【0008】ちなみに、本発明のケイ素化合物を一つのモデル式で示すと、下記化3の構造で示される。

【0009】

【化3】



(式中、Rはケイ素化合物1分子中50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、フェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基。

x、yはSi-R/(R' O+R')と分子量によって特定される)

【0010】本発明の化合物において、Rは50%未満が水素である。50%以上となると反応性の高いSi-Hが増大し、取扱い時空気中の水分、その他の異物の混入によりゲル化し保存安定性に問題が発生する。又、50%以上になると塗膜が厚くなると剥離し易くなる傾向がある。また、本発明の一大特徴として、水素を有することにより他のビニル化合物、アルコール等の化合物と反応する機能が付与でき巾広い展開が可能である。

【0011】本発明のケイ素化合物において、重量平均分子量が1,000未満では末端R' O基の導入量が増大し、また、重量平均分子量が100,000を超えると粘度が高くなり取扱いにくくなる。また、安定性もよくない。本発明のケイ素化合物の取扱いの上から重量平均分子量が1,100～50,000が好ましい。本発明に用いるオルガノトリクロロシラン(RSiCl₃)としては、種々のオルガノトリクロロシランが使用でき

る。Rが炭素数1～6のアルキル基であるオルガノトリクロロシランとしては、例えば、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、n-ブチルトリクロロシラン、イソブチルトリクロロシラン、sec-ブチルトリクロロシラン、ペンチルトリクロロシラン等があげられる。Rが炭素数1～6のアルケニル基であるオルガノトリクロロシランとしては、例えば、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ などがあげられる。工業的入手の容易さからは、Rが低級アルキル基、ビニル基及びフェニル基であるオルガノトリクロロシランが好ましい。

【0012】本発明に用いるアルコール($\text{R}'\text{OH}$)としては種々のアルコールが使用できる。価格、入手の容易さなどからメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の R' が低級アルキル基であるアルコールが好ましい。本発明の化合物は、ジオキサン溶媒中でトリクロロシラン及びオルガノトリクロロシランと水を反応させて加水分解縮重合し、その後アルコールと反応させる方法により製造される。

【0013】本発明の製造法の特徴の一つは、溶媒としてジオキサンを用いることにある。ジオキサンを用いるとトリクロロシラン及びオルガノトリクロロシランの加水分解縮重合中及びアルコールとの反応時にゲル化物などの溶媒に不溶な物は生成しないという利点を有する。本発明の化合物を製造する方法において、トリクロロシラン及びオルガノトリクロロシラン（以下トリクロロシラン類と記載する）の加水分解縮重合温度は、反応液中にジオキサンの結晶等が生成しない温度であればよく、 0°C からジオキサンの沸点以上の温度でも実施できる。通常の場合、トリクロロシランの沸点が 32°C であるので水と反応させる初期の間は $10\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0014】トリクロロシラン類の濃度は、特に制限はないが25%以下が好ましく、5～20%がより好ましい。トリクロロシラン類と水を反応させる方法は、トリクロロシラン類のジオキサン溶液中に水を加えても、水とジオキサン溶液中にトリクロロシラン類を加えてもよい、前者が好ましい。もちろん、トリクロロシランと水を反応させ、その後オルガノトリクロロシランを添加し、さらに水を加え加水分解縮重合した後、アルコールと反応させてもよい。

【0015】トリクロロシラン類と反応させる水は、水単独またはトリクロロシラン類と反応しなく水を溶解する溶媒で希釈して加えてもよい。希釈して加える場合、好ましくは反応溶媒であるジオキサンを用いるのが好ましい。水の添加量は、製造しようとするケイ素化合物の分子量によって決定される。アルコールは水／（トリク

ロシラン類）のモル比が約1以下と低い場合は、トリクロロシラン類と水を反応させ加水分解縮重合後添加し反応させても問題はない。水／（トリクロロシラン類）のモル比が約1以上の場合、そのままアルコールを加えて反応すると溶媒に不溶なゲル状物が生成するか、または得られたケイ素化合物が保存中に溶媒に不溶となるので、水／（トリクロロシラン類）のモル比が約1以上の場合は、トリクロロシラン類と水を反応させ加水分解縮重合した後、さらにトリクロロシラン類を加え、その後アルコールを加え反応させる。後で加えるトリクロロシラン類の最適量は初期の水／（トリクロロシラン類）のモル比によって決まる。少な過ぎると生成ケイ素化合物の安定性等に問題が発生する。多過ぎると安定性はよいが、得られたケイ素化合物中の低分子の割合が多くなる。

【0016】アルコールの使用量は、反応液中の加水分解縮重合物及びトリクロロシラン類の $\text{Si}-\text{Cl}$ を $\text{Si}-\text{OR}'$ に変えるに十分な量であればよい。また、アルコールは、溶媒で希釈して加えてもよいし、単独で加えてもよい。アルコールを反応させるときの温度は特に制限はないが $10\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0018】

【実施例1】温度計、攪拌用回転子、冷却管を取付けた300mlの4口フラスコにジオキサン125g、トリクロロシラン0.018mol及びメチルトリクロロシラン0.091molを仕込み攪拌する。水2.0gとジオキサン3.9gを入れた滴下ロートを前記の4口フラスコに取付け、 $24\sim 27^\circ\text{C}$ に保ちながら滴下する。滴下後、さらに30分間攪拌を続け、その後エタノール0.33molを入れた滴下ロートを取付け $24\sim 30^\circ\text{C}$ に保ちながら滴下する。その後、さらに2時間攪拌する。反応液を取り出し約 60°C の減圧下で溶媒を完全に溜去したところ、9.9gの低粘度ケイ素化合物の液体が得られた。この液体をテトラヒドロフランに溶解し、この溶液をGPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により分子量を測定した。重量平均分子量(MW)3,800、数平均分子量(MN)2,170であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ によりこの化合物中の水素の積分比は、 $\text{Si-H}/\text{Si-Me}/\text{OC}_2\text{H}_5=0.23/2.9/5$ であった。

【0019】 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図1に示す。又、IR分析の結果、ラダー構造に帰属される 1070 cm^{-1} 、 1130 cm^{-1} の吸収があった。IRスペクトルを図3に示す。この化合物は7ヶ月後も液体のままであり、テトラヒドロフラン等の有機溶媒によく溶解した。

【0020】

【実施例2】温度計、攪拌用回転子、冷却管を取付けた

2 lの4口フラスコにジオキサン1, 500 g、トリクロロシラン0. 19 mol、メチルトリクロロシラン1. 1 molを仕込み攪拌する。水50%を含むジオキサン溶液46. 5 gを入れた滴下ロートを取付け、22~25℃に保ちながら滴下する。滴下後、さらに30分間攪拌を続け、その後エタノール178 gを入れた滴下ロートを取付け20~25℃で滴下する。その後、さらに2時間攪拌する。反応液を取り出し約60℃の減圧下で溶媒を完全に溜去したところ118 gの低粘度液体が得られた。この液体をクロロホルムに溶解しGPC法にて分子量を測定したところ重量平均分子量1, 830、数平均分子量750であった。また、¹H-NMRによりこのケイ素化合物中の水素の積分比は、Si-H/Si-Me/OC₂H₅ = 0. 15/3. 4/5であつ *



【0023】であった。また、IR分析では、約1070 cm⁻¹と1130 cm⁻¹に吸収があった。IRスペクトルを図4に示す。

【0024】

【実施例4】実施例1と同様の装置を用い、ジオキサン370 g、トリクロロシラン0. 108 mol、ビニルトリクロロシラン0. 323 molの溶液中へ、水11. 6 gとジオキサン46. 5 gの溶液を22~30℃で滴下する。40分後メチルトリクロロシラン0. 109 molをさらに滴下し60分反応させる。その後、エタノール74. 6 gを滴下し120分反応させる。ついで、実施例1と同様にして溶媒を除いたところ、49. 1 gの液体が得られた。この液体は、重量平均分子量(MW) 4, 000、数平均分子量(MN) 2, 200であった。また、¹H-NMRより、このケイ素化合物の水素の積分比は、Si-H/Si-CH=CH₂/Si-CH₃/OC₂H₅ = 1/9. 2/2. 1/14. 5であった。¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

【0025】

【参考例1】実施例1で得られたケイ素化合物1. 6 gに2-エチルヘキサン酸スズ16 mgを加えコーティング液を作成する。このコーティング溶液をSUS板にコーティングした。このコーティング物は約1時間放置するとほぼ完全に硬化した。

【0026】

*た。

【0021】

【実施例3】実施例1と同様の装置を用い、ジオキサン750 g、トリクロロシラン0. 184 mol、フェニルトリクロロシラン0. 245 molの溶液中へ、水7. 7 gとジオキサン30. 9 gの溶液を20~26℃で滴下する。60分後メタノール41. 2 gを滴下し120分反応させる。その後、実施例1と同様にして溶媒を除いたところ、50. 0 gの液体が得られた。この液体は、重量平均分子量(MW) 17, 000、数平均分子量1, 400であった。¹H-NMRよりこのケイ素化合物中の水素の積分比は

【0022】

【化4】

【参考例2】実施例3で得られたケイ素化合物1. 45 gにトルエン0. 65 g、ジラウリン酸ジブチルスズの50%トルエン溶液73 mgを加えコーティング液を作成する。このコーティング液をSUS板にコーティングした。このコーティング物は約1時間放置するとほぼ完全に硬化した。

【0027】

【発明の効果】本発明の化合物は、単独または有機溶媒に溶解して被膜形成液として使用することができる。即ち、本発明化合物は液体であるので従来のオルガノシルセスキオキサンポリマーに比べ取り扱いが容易である。又、ケイ素に結合した有機基を多く持つため比較的厚膜としても使用できる。

【0028】本発明の化合物に含まれているSi-Hは、ビニル化合物等と反応させて他の化合物へ導くこともできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明化合物のNMRスペクトルである。

【図2】実施例4で得られた本発明化合物のNMRスペクトルである。

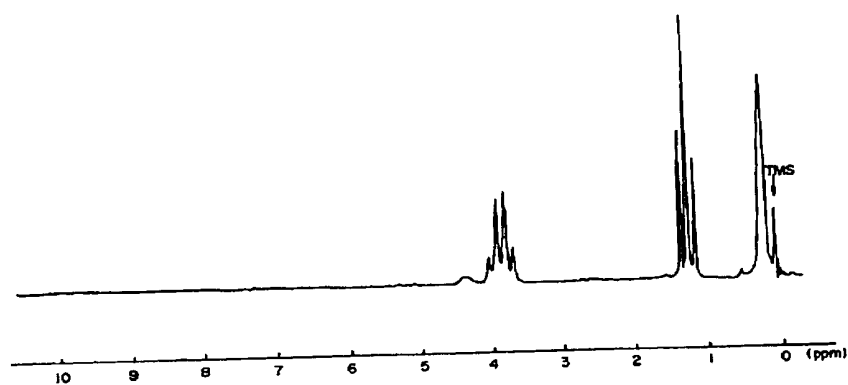
【図3】実施例1で得られた本発明化合物のIRスペクトルである。

【図4】実施例3で得られた本発明化合物のIRスペクトルである。

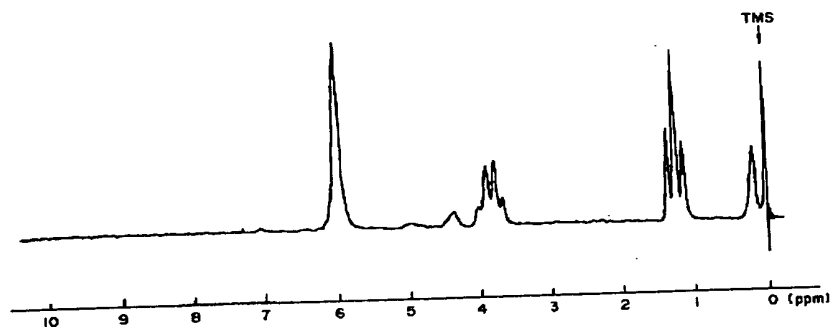
(6)

特開平6-128378

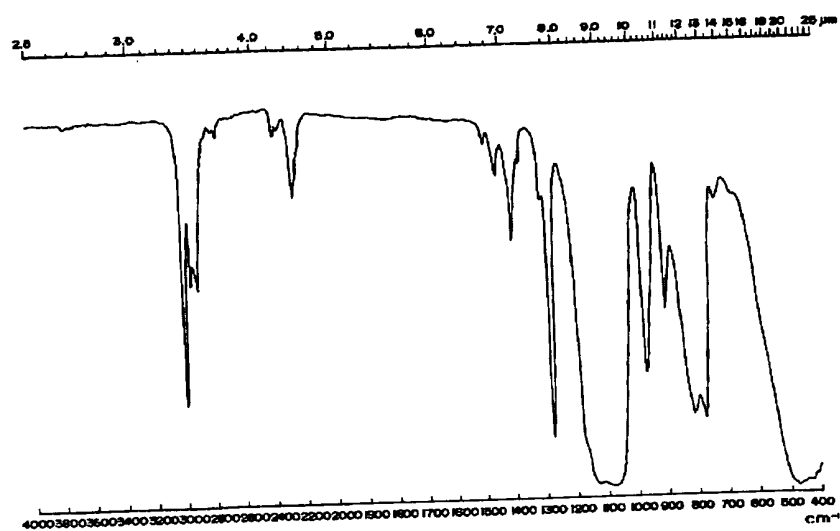
【図1】



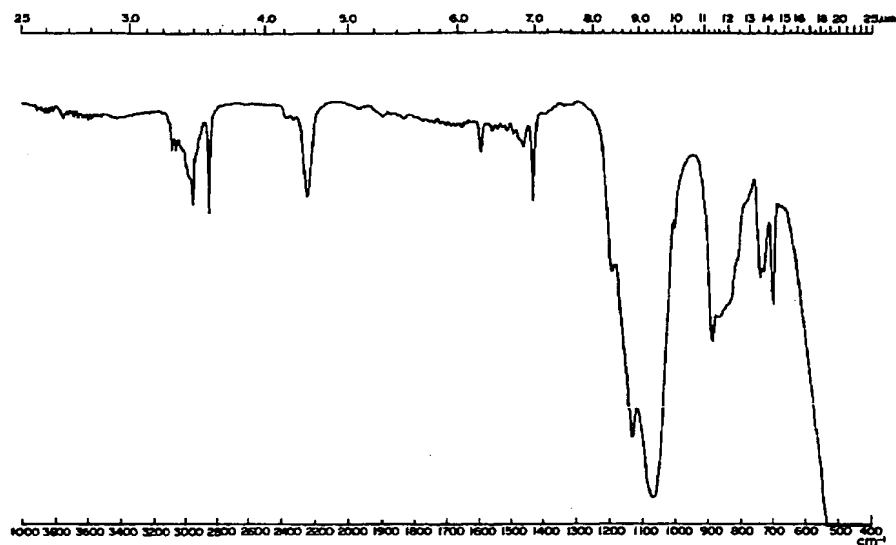
【図2】



【図3】



【図4】



THIS PAGE BLANK (USPTO)